(E) ISSN: 3030-3214
Volume 2, № 1
March 2024

УДК: 669.01/.09

10.5281/zenodo.10791573

МЕТОДЫ ИЗВЛЕЧЕНИЯ, ОБРАБОТКИ И ОБОГАЩЕНИЯ РЕНИЯ

Хакимов Камал Жураевич

Заведующий кафедрой «Нефтегазовое и горное дело» Термизского инженерно-технологического института, доктор технических наук, доцент, Термез, Узбекистан

Ражабов Шахбаз Холмамативич

Преподаватель кафедры "нефтегазовое и горное дело" Термезского инженерно-технологического института, ассистент, Термез, Узбекистан

Аннотация. *В данной статье представлен обзор методов извлечения и переработки металлического рения. Сегодня основное применение рения приходится на суперсплавы для газовых турбин в авиации, а его использование в катализаторах нефтепереработки составляет около 10% от общего потребления. Рений имеет несколько степеней окисления от -1 до +7, наиболее распространенными являются +7, +6, +5 и +4. Он может легко переходить из одной степени окисления в другую, и этот процесс делает металлический рений наиболее важным металлом для использования в качестве катализатора. Сообщается, что раствор, содержащий некоторое количество серной кислоты и других примесей, обрабатывается для подготовки рения для извлечения путем экстракции растворителем или ионного обмена в твердом слое.*

Ключевые слова: *Рений, технологий получения рения, радиоактивен, физические свойства, химические свойства, обжигают, методы производства, кислый раствор, перренат аммония, газообразного водорода, химического осаждения.*

RENIY AJRATIB OLISH, QAYTA ISHLASH VA BOYATISH USULLARI

Xakimov Kamol Jurayevich

Termiz muhandislik-texnologiya instituti "Neft-gaz va konchilik ishi" kafedrasi mudiri, texnika fanlari falsafa doktori, dotsent, Termiz, O'zbekiston

Rajabov Shahboz Xolmamat o'g'li

Termiz muhandislik-texnologiya instituti "Neft-gaz va konchilik ishi" kafedrasi o'qituvchisi, assistant, Termiz, O'zbekiston

Annotatsiya. *Ushbu maqolada reniy metallini ajratib olish, qayta ishlash boyitish usullari haqida umumiy ma'lumot berilib, bugungi kunda reniyning asosiy qo'llanilishi aviatsiyada gaz turbinalari uchun super qotishmalarda bo'lib, neftni qayta ishlash katalizatorlarida foydalanish umumiy iste'molning taxminan 10% ni tashkil qiladi. Reniy -1 dan +7 gacha bo'lgan bir nechta oksidlanish darajasiga ega, eng keng tarqalganlari +7, +6, +5 va +4. U bir oksidlanish holatidan ikkinchisiga osonlik bilan o'zgaradi, bu jarayon reniy metallini katalizator sifatida ishlatish uchun eng muhim metal hisoblanadi. Ba'zi sulfat kislota va boshqa aralashmalarni o'z ichiga olgan eritma, erituvchi ekstraktsiyasi yoki qattiq qatlamli ion almashinuvi orqali reniyni qayta tiklashga tayyor-*

(E) ISSN: 3030-3214
Volume 2, № 1
March 2024

lash uchun qayta ishlash haqida ma'lumot berilgan.
Kalit so'zlar: *Reniy, reniy olish texnologiyalari, radioaktiv, fizik xossalari, kimyoviy xossalari, kuydirilgan, ajratib olish usullari, kislota eritmasi, ammoniy perrenat, vodorod gazi, kimyoviy birikma.*

METHODS FOR EXTRACTION, PROCESSING AND ENRICHMENT OF RHENIUM

Khakimov Kamol
Head of the Department of Oil and Gas and Mining Termez Institute of Engineering and Technology, Doctor of Technical Sciences, Associate Professor, Termiz, Uzbekistan

Rajabov Shakhboz
Lecturer of the Department of Oil and Gas and Mining Termez Institute of Engineering and Technology, Assistant Termiz, Uzbekistan

Abstract. *This article provides an overview of rhenium metal extraction and processing methods. Today, the main use of rhenium is in superalloys for gas turbines in aviation, and its use in petroleum refining catalysts accounts for about 10% of total consumption. . Rhenium has several oxidation states from -1 to +7, the most common being +7, +6, +5, and +4. It can easily change from one oxidation state to another, a process that makes rhenium metal the most important metal to use as a catalyst. A solution containing some sulfuric acid and other impurities is reported to be processed to prepare rhenium for recovery by solvent extraction or solid-bed ion exchange.*
Keywords: *Rhenium, rhenium production technologies, radioactive, physical properties, chemical properties, roasted, production methods, acid solution, ammonium perrhenate, hydrogen gas, chemical deposition.*

Введение. Согласно источникам, рений является последним открытым естественным элементом это произошло 1925 году усилиями Иды Таке, Уолтера Ноддака и профессора Отто Берга. Значительная часть ранних работ по разработке технологий получения рения была произведена в США компанией Kennecott, этой компании было выдано много патентов, посвященных извлечению рения при переработке молибденита. В дальнейшем, компания Shattuck Chemical из Денвера, Колорадо, получила лицензию на данные технологии и приступила к извлечению рения в 1960 году после обжига концентратов молибденита, добываемых на рудниках, работающих на западе США. С тех пор производство рения появилось в остальных странах, Чили сейчас является основным поставщиком. В последние годы производство рения из первичных источников выросло до уровня 45 тонн. Сегодня главной областью применения рения являются суперсплавы для газовых турбин в авиации, в то время как его использование в катализаторах нефтяного риформинга составляет около 10 % от общего потребления [10, 16].

Литературный анализ и методы. Природный рений, элемент с 75 но-мером в периодической таблице, состоит из двух изотопов: ^{187}Re, с долей 62,6 % от общего количества, и ^{185}Re, доля – 37,4 %. ^{187}Re радиоактивен с периодом полураспада приблизительно $4{,}3\times10^{10}$ лет. Однако излучаемое бета-излучение очень слабое. Химические свойства рения напоми-

(E) ISSN: 3030-3214
Volume 2, № 1
March 2024

нают металлы в группе марганца – VII группы Периодической таблицы им. Д.И. Менделеева. Физические свойства, однако, намного больше похожи на свойства тугоплавких металлов V и VI групп, в частности молибдена и вольфрама. Рений относится к тугоплавким металлам из-за его высокой температуры плавления (около 3200 °C), причем только вольфрам имеет более высокую температуру плав-

Таблица 1

Некоторые свойства рения

Параметр	Значение	Размерность
Молярная масса	186,21	г/моль
Плотность при 25 °C	21023	кг/м^3
Температура плавления	3180	°C
Точка кипения	5926	°C
Твердость (шкала Мооса)	7	-
Удельная теплоемкость при 25 °C	0,14	Дж/(г °C)
Удельное электрическое сопротивление при 25 °C	18,4	нОМ м
Теплопроводность	48	Вт/(м °C)
Модуль Юнга	463	ГПа

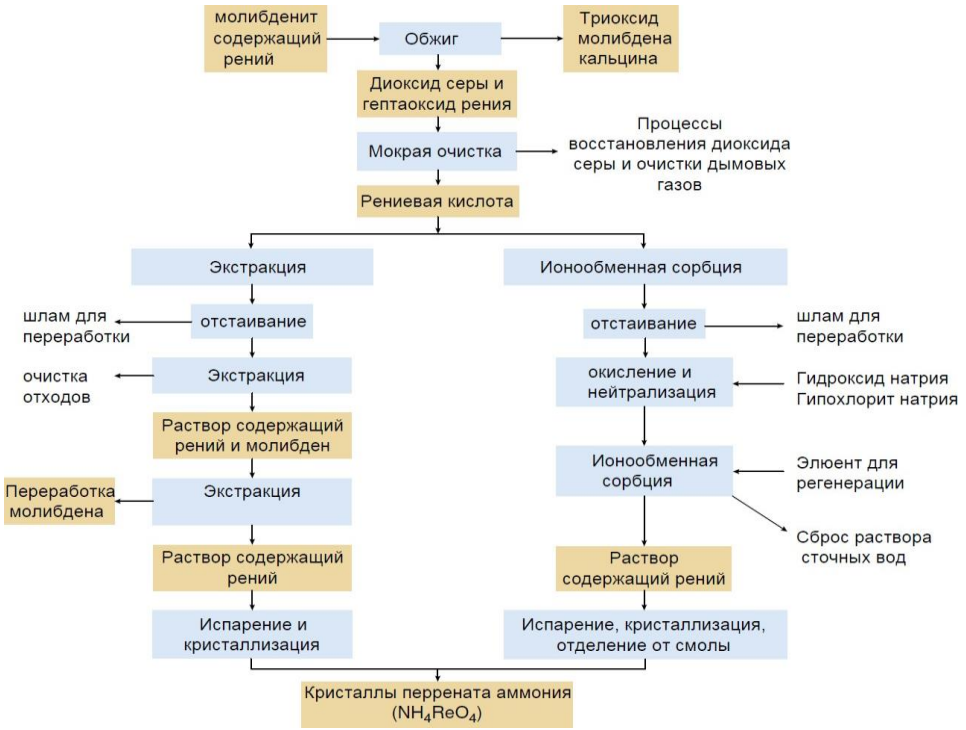

Рисунок 1 – Типичный процесс извлечения рения с помощью экстракции и ионообменной сорбции.

(E) ISSN: 3030-3214
Volume 2, № 1
March 2024

ления. Однако, в отличие от других тугоплавких металлов, рений не образует карбидов [1, 10]. Выбранные свойства рения перечислены в таблице 1.

Рений обладает несколькими степенями окисления от –1 до +7, наиболее распространенными из которых являются +7, +6, +5 и +4. Он легко меняется от одной степени окисления к другой, что делает его идеальным для использования в качестве катализатора.

Когда рений содержащий молибденит обжигают, превращая сульфид молибдена в триоксид молибдена MoO_3 и в диоксид серы SO_2, рений окисляется до летучего высшего оксида рения Re_2O_7, который выходит из аппарата обжига с диоксидом серы. При водной очистке отходящих газов оксид рения растворяется, переходя в форму неочищенной рениевой кислоты $HReO_4$. Этот раствор, который также содержит некоторое количество серной кислоты и других примесей, обрабатывают для подготовки к извлечению рения путем экстракции растворителем или ионного обмена в твердом слое, технология которого приведена на рисунке 1.

При любом способе рений десорбируется и кристаллизуется в виде перрената аммония NH_4ReO_4. Как правило, повторная перекристаллизация требуется для достижения требуемой чистоты перрената аммония 99,95 % в пересчете на металл.

Обсуждение. Новые методы производства включают новую установку Kennecott MAP – процесс автоклавирования молиб-денита, которая производит окисление молибденита под высоким давлением для достижения лучшего извлечения и получения более чистых продуктов из оксида молибдена и перрената аммония. Установка работает с 2010 года, согласно многочисленным сообщениям и прессрелизам. С 2007 года рений также произ-водится в Польше компанией KGHM Ecoren на предприятиях, где компания установила оборудование для восстановления рения при выплавке медных руд. Отходящие газы отчищаются скруббером во время обжига молебденита. Затем сернокислотные растворы направляют в фильтрационную и ионообменную ко-лонны с твердым слоем, где рений извлекается в виде перрената аммония. KGHM также недавно установила оборудование для производства металличес-кого порошка и гранул рения.

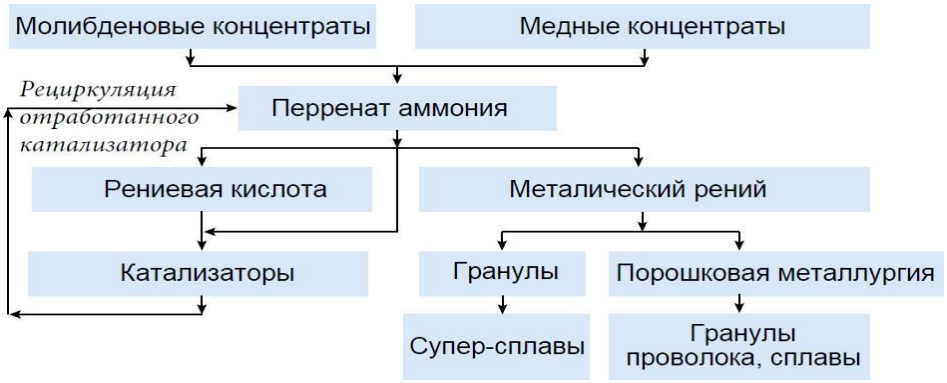

Рисунок 2 – Краткий цикл производства рения и продуктов.

(E) ISSN: 3030-3214
Volume 2, № 1
March 2024

Существуют установки для извлечения рения, в которых используется комбинация экстракции и ионного обмена в твердом слое с экстрагентом, экстрагировавшим целевой компонент перед обменом со слоем смолы. Это увеличивает концентрацию рения в растворе и устраняет необходимость нейтрализовать кислый раствор, поступающий из мокрых скрубберов.

Порошок металлического рения производится традиционными методами порошковой металлургии, технология производства проиллюстрирована рисунком 2.

Перренат аммония восстанавливается с помощью водорода в обычных печах типа «лодки-в-трубах». Лодки заполнены перренатом аммония и проталкиваются через трубы в противовес потоку газообразного водорода. Трубы нагревают снаружи до соответствующей температуры. В зависимости от требуемого размера частиц порошка рения восстановление может быть одно или двухстадийным процессом, и перренат аммония может быть специально измельчен перед восстановлением. Рений для производства сплава получают прессованием порошка в гранулы различных размеров, чаще всего с диаметром до 15-20 мм в и толщиной 8-10 мм, или диаметром 5-8 мм и толщиной 3-5 мм. Затем гранулы спекают для улучшения физической целостности, а также для дальнейшего уменьшения газов, особенно кислорода. Металлические изделия, такие как проволока и пластины, изготавливаются путем прессования рениевого порошка в прутки или стержни с последующим нагревом до точки сопротивления агломерации. Спеченные стержни или прутки затем вытягиваются в проволоку или сворачиваются в листы или пластины. Рений также может быть нанесен на различные типы деталей и форм с использованием химического осаждения из паровой фазы. Для производства катализаторов может потребоваться кислота $HReO_4$, это раствор высшего оксида рения Re_2O_7 в воде с концентрацией рения 35–50 мас. % от содержания рения.

Заключение. При переработке медных концентратов, содержащих рений, по традиционным технологическим схемам образуются некондиционные отвалы, которые при хранении оказывают негативное влияние на окружающую среду. Традиционные технологические схемы переработки медного и ренийсодержащего сырья, позволяют вовлекать в переработку некондиционные отвалы, снижая тем самым техногенную нагрузку на окружающую среду.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bernard, A Volatile transport and deposition of Mo, W and Re in high temperature magmatic fluids / Bernard A., Symonds R.B., Rose W.I. // Applied Geochemistry 5 – 1990 – P. 317–326.
2. Bernard, A. Dumortier, P. Identification of natural rhenium sulfide (ReS2) in volcanic fumaroles from the Usu volcano, Hokkaido, Japan. Proceedings of the XIth International Congress on Electron Microscopy (Kyoto) / A. Bernard, P. Dumortier //– 1986 – P. 1691–1692.

(E) ISSN: 3030-3214
Volume 2, № 1
March 2024

3. Besser, A.D. The perspectives of the development of the rhenium's production in Russia. In: Bryskin, D.D. (ed.) Rhenium and Rhenium Alloys. / Besser A.D., Peredereev A.V., Tarasov A.V. // The Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, PA, USA – 1997 – P. 59–65.
4. Chekmarev, A.M. Associated rhenium extraction in complex processing of productive solutions of underground uranium leaching / A.M. Chekmarev, I.D. Troshkina, Y.V. Nesterov, A.B. Maiboroda, O.N. Ushanova, N.S. Smirnov // Chemistry for Sustainable Development 12 – 2004 – P. 113–117.
5. Copper Statistics and Information [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://www.usgs.gov/centers/nmic/copper-statistics-and-information, свободный
6. Dare, S.A.S. Chalcophile and platinum-group element (PGE) concentrations in the sulfide minerals from the McCreedy East deposit, Sudbury, Canada, and the origin of PGE in pyrite. / Dare, S.A.S., Barnes S.J., Prichard H.M., Fisher P.C. // Mineralium Deposita 46 – 2011 – P. 381–407.
7. Dare, S.A.S. The timing and formation of platinumgroup minerals from the Creighton Ni-Cu-platinumgroup element sulfide deposit, Sudbury, Canada: early crystallization of PGE-rich sulfarsenides. / Dare S.A.S., Barnes S.J., Prichard H.M., Fisher P.C., // Economic Geology 105 – 2010 – P. 1071–1096.
8. Fraser, R.D., Giroux, G.H., Form 43–101 Technical Report on the Anna Lake Uranium Project, Central Mineral Belt, Labrador, Canada; Prepared for Bayswater Uranium Corp. – 2009 - pp. 94.
9. Genkin, A.D. New data on dzhezkazganite – rhenium-molybdenum- copper-lead sulfide – from the Dzhezkazgan deposit (Kazakhstan). / Genkin A.D., Poplavko E.M., Gorshkov A.I., Tsepin A.I. , Sivtsov A.V. // Geology of Ore Deposits 36 – 1994 – P. 481–489.
10. Habashi, F., Rhenium Seventy Years Old, In: Bryskin, B.D (ed.) Rhenium and Rhenium Alloys// TMS, Warrendale, PA, USA. – 1996.
11. Hitzman, M. The sediment-hosted stratiform copper ore system / Hitzman M., Kirkham R., Broughton D., Thorson J., Selley D. // Economic Geology 100th Anniversary Volume – 2005 – P. 609–642.
12. Hu, H. High sensitivity thiocyanate spectrophotometric method for determination of perrhenate, an analogue of radioactive pertechnetate, under acidic condition / H. Hu, L.L. Sun, Y.L. Gao, T. Wang, Y.F. Zhang, H.X. Wu, X.H. Chen. // Chemical Papers May 2019, Volume 73, Issue 5, pp 1093–1101.
13. Ignatovich, A. Extraction of copper and silver from ammoniacal leaching solutions of copper smelting slag / A.S. Ignatovich // Scientific Reports on Resource Issues. – Freiberg, Germany: IUR Office, 2018. – Volume 1. – P.203-209.
14. Ignatovich, A.S. Extraction of rhenium from ammoniacal leaching solutions of copper smelting slag and model solutions / A.S. Ignatovich, D.S. Lutskiy, R.R. Khismatullin // Journal of mining and geological sciences. – 2019 – 62(2) – P.129-131.

(E) ISSN: 3030-3214
Volume 2, № 1
March 2024

15. Knutton, S. Copper the enduring metall / S. Knutton // Education in Chemistry. – 1986. – Vol. 23. – № 5. – P. 135-137.